

C13358 11/na
09/256, 227
CAU 2811

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 2月22日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第042912号

出 願 人

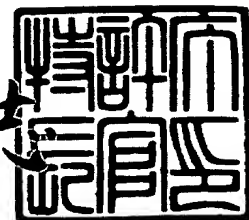
Applicant (s):

キヤノン株式会社

1999年 3月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3016287

【書類名】 特許願

【整理番号】 3893058

【提出日】 平成11年 2月22日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 H01L 31/048
H01L 31/0216

【発明の名称】 半導体用封止材樹脂および半導体素子

【請求項の数】 25

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

【氏名】 木曾 盛夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

【氏名】 山田 聡

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

【氏名】 塩塚 秀則

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

【氏名】 片岡 一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

【氏名】 善光 秀聡

【特許出願人】

【識別番号】 000001007
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
【代表者】 御手洗 富士夫
【電話番号】 03-3758-2111

【代理人】

【識別番号】 100069877
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
内

【弁理士】

【氏名又は名称】 丸島 儀一
【電話番号】 03-3758-2111

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第 47001号
【出願日】 平成10年 2月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011224
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9703271

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体用封止材樹脂および半導体素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体用封止材樹脂において、前記封止材樹脂に可溶な添加物が封止材樹脂の断面厚さ方向に濃度勾配を有することを特徴とする半導体用封止材樹脂。

【請求項 2】 半導体素子の表面に、有材高分子樹脂に可溶な添加物の含有量が違う少なくとも 2 種類の前記有機高分子樹脂を重ねあわせて該半導体を樹脂封止することを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項 3】 封止材樹脂に電界をかけ、前記封止材樹脂に可溶で且つ前記封止材樹脂中の極性を有する添加物を電気泳動させ、前記封止材樹脂の断面厚さ方向に前記添加物の濃度勾配を設けて半導体表面を樹脂封止することを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項 4】 前記封止材樹脂表面を帯電させることによって前記封止材樹脂に電界をかけることを特徴とする請求項 3 記載の半導体の製造方法。

【請求項 5】 前記封止材樹脂表面にコロナ放電又はプラズマ放電処理を施した有機高分子樹脂を積層することにより封止材樹脂に電界をかけることを特徴とする 3 記載の半導体の製造方法。

【請求項 6】 光起電力素子の表面に、有材高分子樹脂に可溶な添加物の含有量の違う少なくとも 2 種類の前記有機高分子樹脂を重ねあわせて該光起電力素子を樹脂封止することを特徴とする太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項 7】 封止材樹脂に電界をかけ、前記封止材樹脂に可溶で且つ前記封止材樹脂中の極性を有する添加物を電気泳動させ、前記封止材樹脂の断面厚さ方向に前記添加物の濃度勾配を設けて光起電力素子表面を樹脂封止することを特徴とする太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項 8】 前記封止材樹脂表面を帯電させることによって前記封止材樹脂に電界をかけることを特徴とする請求項 7 記載の太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項 9】 前記封止材樹脂表面にコロナ放電又はプラズマ放電処理を施した有機高分子樹脂を積層することにより封止材樹脂に電界をかけることを特徴とする 8 記載の太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項 1 0】 前記添加物がシランカップリング剤であり、前記有材高分子樹脂の表面部材と接する側又は前記光起電力素子と接する側で該シランカップリング剤の含有量が高濃度になるようにしたことを特徴とする請求項 6 記載の太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項 1 1】 前記添加物がシランカップリング剤であり、前記封止材樹脂の光入射側で該シランカップリング剤の含有量が高濃度になるようにしたことを特徴とする請求項 6 記載の太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項 1 2】 前記添加物のうち少なくとも 1 種が紫外線吸収剤であり、前記有材高分子樹脂の光入射側で該紫外線吸収剤の含有量が高濃度になるようにしたことを特徴とする請求項 6 記載の太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項 1 3】 前記添加物のうち少なくとも 1 種が紫外線吸収剤であり、前記封止材樹脂の光入射側で該紫外線吸収剤の含有量が高濃度になるようにしたことを特徴とする請求項 7 記載の太陽電池モジュールの製造方法。

【請求項 1 4】 封止材樹脂により封止された半導体素子において、該封止材樹脂の断面厚さ方向に前記封止材樹脂に可溶な添加物の濃度勾配を有することを特徴とする半導体素子。

【請求項 1 5】 前記半導体素子は光起電力素子であることを特徴とする請求項 1 4 記載の半導体素子。

【請求項 1 6】 前記添加物はシランカップリング剤、又は紫外線吸収剤から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 4 記載の半導体素子。

【請求項 1 7】 前記添加物の濃度が半導体素子に近いところで高く、半導体素子に遠いところでは低いことを特徴とする請求項 1 4 記載の半導体素子。

【請求項 1 8】 前記添加物の濃度が半導体素子に遠いところで低く、半導体素子に遠いところでは高いことを特徴とする請求項 1 4 記載の半導体素子。

【請求項 1 9】 前記添加剤は接着剤であることを特徴とする請求項 1 4 記載の半導体素子。

【請求項 2 0】 封止材樹脂により封止された半導体素子の製造方法において、該封止材樹脂の断面厚さ方向に前記封止材樹脂に可溶な添加物の濃度勾配を設けることを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項 2 1】 前記半導体素子は光起電力素子であることを特徴とする請求項 2 0 記載の半導体素子の製造方法。

【請求項 2 2】 前記添加物はシランカップリング剤乃至紫外線吸収剤のうち少なくともいずれか一方であることを特徴とする請求項 2 0 記載の半導体素子の製造方法。

【請求項 2 3】 前記添加物の濃度が前記半導体素子に近いところで高く、前記半導体素子に遠いところで低いことを特徴とする請求項 2 0 記載の半導体素子の製造方法。

【請求項 2 4】 前記添加物の濃度が前記半導体素子に近いところで低く、前記半導体素子に遠いところで高いことを特徴とする請求項 2 0 記載の半導体素子の製造方法。

【請求項 2 5】 前記添加剤は、接着剤であることを特徴とする請求項 2 0 記載の半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体用封止材樹脂及び該樹脂で封止された半導体素子に関わり、特に光起電力素子を樹脂封止した太陽電池モジュールに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来より、光起電力素子やフォトダイオードなどの半導体素子を透明な封止材樹脂で封止することが行われている。例えば太陽電池モジュールでは、通常、表面部材と裏面部材の間に光起電力素子が封止材樹脂で封止された構造である。

【0 0 0 3】

封止材樹脂は、光起電力素子表面の凹凸を埋めてさらに表面部材、裏面部材と素子を接着するためのものであり、透明な熱可塑性有機高分子樹脂が一般的に用いられる。例えばポリビニルブチラール（PVB）やエチレン－酢酸ビニル共重合体（EVA）が代表的である。中でもEVAはコストが安い、取り扱いが容易、架橋による耐熱性の向上が可能、長期屋外曝露に対する耐久性が高いなどの理由で、光起電力素子の封止材樹脂として急速に普及している。

【0 0 0 4】

封止材樹脂中には、封止材樹脂の耐候性、耐熱性、接着性、耐衝撃性などを高めるために、架橋剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、シランカップリング剤、補強材など様々な添加物が入れている。これらの添加物は、シート状の封止材樹脂等の封止材樹脂体を製造する段階で樹脂中に配合されるのが一般的であり、シートの断面厚さ方向に均一に存在する。

【0 0 0 5】

このような封止材樹脂のシートを介して、光起電力素子を表面部材と裏面部材との間に積層した太陽電池モジュール積層体を脱気しながら加熱圧着して張り合わせて、太陽電池モジュールとする。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の製造方法では封止材樹脂中に含まれる添加物の濃度が封止材樹脂の断面厚さ方向に対して均一であるため、目的とする機能を有効に働かせるためには必要以上の添加物を添加しなければならないということを本発明者は見出した。このような過剰の添加物は、光起電力素子を封止材樹脂でラミネートする際、熱によって揮発もしくは分解され、モジュール表面に気泡となって残りやすい。この気泡残りは外観不良となり、太陽電池モジュールの歩留りを低下させる要因となる。また従来は、光起電力素子と、封止材樹脂との接着性をあげるために、両者の間にシランカップリング剤を直接コートしたり、あるいはガラス等の表面部材を封止材樹脂上に接着させる場合であるような場合、封止材樹脂をラミネートする前にガラス表面にシランカップリング剤を直接コートしていた

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明は、半導体用封止材樹脂において、前記封止材樹脂に可溶な添加物が封止材樹脂の断面厚さ方向に濃度勾配を有することを特徴とする半導体用封止材樹脂を提供する。

【 0 0 0 8 】

また本発明は、半導体素子の表面に、有材高分子樹脂に可溶な添加物の含有量が違う少なくとも2種類の前記有機高分子樹脂を重ねあわせて該半導体を樹脂封止することを特徴とする半導体の製造方法を提供する。

【 0 0 0 9 】

また本発明は、封止材樹脂に電界をかけ、前記封止材樹脂に可溶で且つ前記封止材樹脂中の極性を有する添加物を電気泳動させ、前記封止材樹脂の断面厚さ方向に前記添加物の濃度勾配を設けて半導体表面を樹脂封止することを特徴とする半導体の製造方法を提供する。

【 0 0 1 0 】

また本発明は、光起電力素子の表面に、有材高分子樹脂に可溶な添加物の含有量の違う少なくとも2種類の前記有機高分子樹脂を重ねあわせて該光起電力素子を樹脂封止することを特徴とする太陽電池モジュールの製造方法を提供する。

【 0 0 1 1 】

また本発明は、封止材樹脂に電界をかけ、前記封止材樹脂に可溶で且つ前記封止材樹脂中の極性を有する添加物を電気泳動させ、前記封止材樹脂の断面厚さ方向に前記添加物の濃度勾配を設けて光起電力素子表面を樹脂封止することを特徴とする太陽電池モジュールの製造方法を提供する。

【 0 0 1 2 】

また本発明は、封止材樹脂により封止された半導体素子において、該封止材樹脂の断面厚さ方向に前記封止材樹脂に可溶な添加物の濃度勾配を有することを特徴とする半導体素子を提供する。

【 0 0 1 3 】

また本発明は、封止材樹脂により封止された半導体素子の製造方法において、該封止材樹脂の断面厚さ方向に前記封止材樹脂に可溶な添加物の濃度勾配を設けることを特徴とする半導体素子の製造方法を提供する。

【 0 0 1 4 】

封止材樹脂の断面厚さ方向に添加物の濃度勾配をつけるには、以下のような方法が挙げられる。一つには、半導体素子の表面に、添加物の含有量の違う少なくとも2種類のシート状の有機高分子樹脂等の有機高分子樹脂体を重ねあわせて該半導体を樹脂封止することが挙げられる。

【 0 0 1 5 】

また、封止材樹脂に電界をかけ、封止材樹脂中の極性を有する添加物を電気泳動させ、封止材樹脂の断面厚さ方向に添加物の濃度勾配を設けて半導体表面を樹脂封止する方法もある。ここで封止材樹脂表面に電界をかける方法としては、強制的に外部から電界をかけてもよいし、帯電した有機高分子樹脂、例えば表面がコロナ放電又はプラズマ放電処理された有機高分子樹脂層を封止材樹脂上に設けることによって、電界をかけてもよい。

【 0 0 1 6 】

封止材樹脂中の添加物は、濃度勾配をつけたいものにのみ極性を有する物質を用い、均一な濃度にしたい添加物には無極性の物質を用いる。

【 0 0 1 7 】

(作用)

本発明の封止材樹脂は、該封止材に溶解し、且つ断面厚さ方向に濃度勾配を有する添加物を含む機能性の高い半導体用封止材樹脂である。例えば太陽電池モジュールの場合、封止材樹脂中の紫外線吸収剤などの添加物は封止材樹脂の光入射側表面近傍に高濃度に存在させることによって、比較的少ない量でも効率よく紫外線による封止材樹脂及び封止材樹脂下層の光起電力素子の劣化を防ぐことができる。

【 0 0 1 8 】

また、封止材樹脂中のシランカップリング剤のような添加物は、表面部材もし

くは光起電力素子近傍に高濃度で存在させることによって、封止材樹脂と表面部材もしくは封止材樹脂と光起電力素子の間の接着力を高めることができる。

【0019】

このように封止材樹脂の断面厚さ方向に封止材樹脂に可溶な添加物の濃度勾配をつけることによって、必要最小限の量で目的とする機能を果たすことができる。また過剰な添加物がラミネート中に揮発もしくは分解してモジュール表面に気泡となって残るような弊害を無くすることができる。また選択的に濃度勾配がつけられるため、添加物同士、例えば架橋剤と酸化防止剤との間で生じる拮抗作用、つまり互いに相互作用してそれぞれの能力を低下させる作用を防いだり、逆に例えば紫外線吸収剤と光安定化剤との間で生じる相乗作用つまり互いに相互作用してそれぞれの能力を向上させる作用を促進させたりすることもできる。

【0020】

【発明の実施の形態】

図1に本発明の太陽電池モジュール（半導体装置）の概略断面図を示す。図1において、101は光起電力素子、102は表面側の透明な封止材樹脂、103は最表面に位置する透明な表面部材、104は裏面側封止材樹脂、105は裏面部材である。外部からの光は、表面部材103から入射し、光起電力素子101に到達し、生じた起電力は出力端子（不図示）より外部に取り出される。

【0021】

光起電力素子101としては、1）結晶シリコン太陽電池、2）多結晶シリコン太陽電池、3）アモルファスシリコン太陽電池、4）銅インジウムセレンナイド太陽電池、5）化合物半導体太陽電池など、従来公知な素子を目的に応じて種々選択して用いてよい。

【0022】

封止材樹脂102は、光起電力素子表面の凹凸を被覆し、素子を温度変化、湿度、衝撃などの過酷な外部環境から守り、且つ表面部材103と素子との接着を確保するために必要である。したがって、封止材樹脂102には耐候性、接着性、充填性、耐熱性、耐寒性、耐衝撃性が要求される。これらの要求を満たす樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-アクリル酸メ

チル共重合体 (EMA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体 (EEA)、ポリビニルブチラール樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂などが挙げられる。中でも EVA は、太陽電池用としてバランスの取れた物性を有しており好んで用いられる。また封止材樹脂 102 を架橋して耐熱性を高めておくことも望ましく、その結果高温使用下で変形やクリープを防ぐことができる。

【0023】

EVA の場合、有機過酸化物等の架橋剤で架橋するのが一般的である。有機過酸化物による架橋は、有機過酸化物から発生する遊離ラジカルが樹脂中の水素やハロゲン原子を引き抜いて、C-C 結合を形成することによって行われる。有機過酸化物の活性化方法には、熱分解、レドックス分解及びイオン分解が知られている。一般には熱分解法が好んで行われている。有機過酸化物の化学構造の具体例としては、ヒドロペルオキシド、ジアルキル (アリル) ペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ペルオキシケタール、ペルオキシエステル、ペルオキシカルボネートおよびケトンペルオキシドなどが挙げられる。なお、有機過酸化物の添加量は封止材樹脂 100 重量部に対して 0.5 乃至 5 重量部である。

【0024】

ラミネーションでは上記有機過酸化物を封止材樹脂に溶解させ、真空下で加圧加熱しながら架橋及び熱圧着を行う。また封止材樹脂の架橋条件は有機過酸化物の熱分解温度特性を考慮にいれて決定することができる。一般には熱分解が 90%、より好ましくは 95% 以上進行する温度と時間をもって加熱加圧を終了する。封止材樹脂の架橋を確かめるにはゲル分率、つまり封止材樹脂中のゲル化した樹脂の割合を測定すればよく高温化での封止材樹脂の変形を防ぐためにはゲル分率が 70 wt% 以上となるように架橋することが望ましい。

【0025】

上記架橋反応を効率よく行うためには、架橋助剤としてトリアリルイソシアヌレート (TAIC) 等を上記架橋剤と併用して添加することも可能である。架橋助剤の添加量は架橋剤の添加量以下でよいが、例えば封止材樹脂 100 重量部に対して 5 重量部以下の添加量である。

【0026】

また封止材樹脂及び封止材樹脂下層の耐候性を上げるために、紫外線吸収剤を溶解させることも好ましい。紫外線吸収剤の中でも特に太陽電池モジュールの使用環境を考慮して低揮発性の紫外線吸収剤を用いることが好ましい。具体的には、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系の各種有機化合物を挙げることができる。

【0027】

紫外線吸収剤の他に光安定化剤も同時に添加すれば光に対してより安定な封止材樹脂を得ることができる。代表的な光安定化剤はヒンダードアミン系光安定化剤である。ヒンダードアミン系光安定化剤は紫外線吸収剤のように紫外線を吸収しない。しかし、紫外線吸収剤と併用することによって、紫外線吸収剤と光安定化剤の相方の機能が長時間維持できるといった著しい相乗効果を示す。勿論、ヒンダードアミン系以外にも光安定化剤として用いてもよい。ただし、ヒンダードアミンは封止材樹脂を着色しないので高い透光性を有する封止材樹脂を得たい場合好ましい光安定化剤である。

【0028】

上記紫外線吸収剤及び光安定化剤の添加量は、封止材樹脂に対してそれぞれ0.1～1.0wt%の範囲であることが好ましく、より好ましくは、0.05～1.0wt%の範囲である。

【0029】

また厳しい環境下で太陽電池モジュールの使用が想定される場合には、封止材樹脂と光起電力素子あるいは表面部材との接着力を向上することが好ましい。接着性向上剤としてシランカップリング剤や有機チタネート化合物を封止材樹脂に添加することで、接着力を改善することが可能である。添加量は、封止材樹脂100重量部に対して0.1乃至3重量部が好ましく、0.25乃至1重量部がより好ましい。また封止材樹脂の、耐熱性・熱加工性を改善するために酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤の化学構造としては、モノフェノール系、ビスフェノール系、高分子型フェノール系、硫黄系、りん酸系がある。酸化防止剤の添加量は封止材樹脂に対して0.05～1.0wt%であることが好ましい。

【0030】

また本発明で用いられる表面部材103は、太陽電池モジュールの最表層に位置するため透明性、耐候性、耐汚染性、機械的強度をはじめとして、太陽電池モジュールの屋外曝露における長期信頼性を確保するための性能が必要である。本発明に好適に用いられる材料としては、白板強化ガラス、フッ素樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルムなどがある。特に本発明では白板強化ガラスは透明性が高く衝撃にも強くて割れがたいため、太陽電池モジュールの表面部材として用いることも好ましい。この白板強化ガラスとは、鉄含有量の少ない強化ガラスのことである。

【0031】

また本発明ではモジュールに軽量性、フレキシブル性を求める場合、樹脂フィルム（有機高分子樹脂）を表面部材として用いることも好ましい。中でもフッ素樹脂フィルムは、耐候性、耐汚染性に優れているため好ましい部材である。さらに具体的にはポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂あるいは四フッ化エチレン-エチレン共重合体などがを例として挙げることができる。中でも耐候性を向上させる場合ポリフッ化ビニリデン樹脂を用いることが好ましく、更に耐候性および機械的強度を向上させ、且つ高い透明性を求める場合は、四フッ化エチレン-エチレン共重合体を用いることが好ましい。

【0032】

表面部材として樹脂フィルム（表面樹脂フィルム）を用いる場合機械的強度の確保のため、フィルムの厚さはある程度の範囲で厚くすることが好ましい。具体的には、20乃至200 μm が好ましく、30乃至100 μm がより好適である。

【0033】

なお、封止材樹脂との接着性をあげるため、表面樹脂フィルムごとコロナ放電処理、あるいはプラズマ放電処理などの表面処理が行われていることが望ましい。その結果封止材樹脂中の添加物の濃度勾配を得るだけでなく、表面重視フィルムの接着性もあげることができる。

【0034】

また、封止材樹脂に電界をかけることで封止材樹脂中の溶存する添加物の濃度

勾配が漸次的に変化する。この方法は特に微妙な濃度勾配を必要とする際に好ましい方法である。

【0 0 3 5】

また一方の封止材樹脂中に大量の添加物を溶存させ、他方の封止材樹脂と貼り合わせて1つの封止材樹脂を得ることで封止材樹脂中に添加物が実質的に濃度勾配を有することが出来るが、この方法は、特に濃度勾配を短時間で封止材中に実現する場合に好ましい方法である。

【0 0 3 6】

また本発明は、濃度勾配を有して溶存する添加物の封止材樹脂を光電変換素子を封止する為に用いる他に、例えば、薄膜トランジスタ、或いはダイオード等の半導体装置を構成する半導体素子を封止する目的で用いてよい。

【0 0 3 7】

また本発明において添加物が封止材樹脂に溶解している、ということは、添加物が実質的に封止材樹脂内で析出していないという意味である。加えて光起電力素子を封止する封止材樹脂の場合、封止材樹脂は、添加物が溶存していても透光性が低下しない程度に透明である。

【0 0 3 8】

また、裏面封止材樹脂 1 0 4 は、光起電力素子 1 0 1 と裏面部材 1 0 5 との接着を図るためのものである。材料としては、導電性基板と十分な接着性を確保でき、しかも長期耐久性に優れ、熱膨張、熱収縮に耐えられる、柔軟性を兼ね備えた材料が好ましい。好適に用いられる材料としては、EVA、ポリビニルブチラルなどのホットメルト材、両面テープ、柔軟性を有するエポキシ接着剤等が挙げられる。特に表面封止材樹脂と同じ材料、例えば、上述した架橋EVAを裏面にも用いることが好ましく、封止材樹脂との接着性が向上するし、製造プロセスを著しく簡略化できる。

【0 0 3 9】

裏面部材 1 0 5 は、光起電力素子 1 0 1 の導電性基板と外部との電氣的絶縁を保つために必要である。材料としては、導電性基板と十分な電気絶縁性を確保でき、しかも長期耐久性に優れ、熱膨張、熱収縮に耐えられる、柔軟性を兼ね備え

た材料が好ましい。好適に用いられるフィルムとしては、ナイロン、ポリエチレンテレフタレートが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

裏面部材の外側には、太陽電池モジュールの機械的強度を増すために、あるいは温度変化による歪み、反りを防止するために、不図示の補強板を貼り付けてもよい。この補強板は屋根材一体型もしくは建材一体型太陽電池モジュールの基材にもなりうる。材料としては、鋼板、プラスチック板、FRP（ガラス繊維強化プラスチック）板が好ましい。

【 0 0 4 1 】

以上述べた光起電力素子、封止材樹脂、表面部材、裏面部材を用いて太陽電池モジュールとする方法を次に説明する。

【 0 0 4 2 】

表面封止材樹脂 1 0 2 と表面部材 1 0 3 で光起電力素子受光面を被覆するには、シート状に成形した封止材樹脂等の封止材樹脂を作製し、これを素子に加熱圧着する方法が好ましい。すなわち、光起電力素子と表面部材との間に封止材樹脂シートを挿入して加熱圧着し、太陽電池モジュールとすることができる。またシート状の封止材樹脂を作製する工程もしくは、封止材樹脂で素子と表面部材を加熱圧着する工程で、封止材樹脂に電界をかけ、封止材樹脂中の極性を有する添加物を電気泳動させ、封止材樹脂の厚み方向に濃度勾配を与える。なお、圧着時の加熱温度及び加熱時間は、架橋反応が十分に進行する温度・時間を参考に決定する。裏面についても同様な方法で、裏面部材と裏面封止材を用いて被覆する。この場合、特に表面封止材樹脂と裏面封止材樹脂として同じ材料を用い、架橋と熱圧着とを同時に行うことができる。

【 0 0 4 3 】

加熱圧着の方法としては従来公知である真空加熱圧着法を用いればよい。真空加熱圧着法には二重真空室方式と一重真空室方式とがあるが、一重真空室方式の一例について図 1 と図 3 を用いて以下に詳しく説明する。

【 0 0 4 4 】

まず図 1 のように表面部材 1 0 3、表面封止材樹脂 1 0 2、光起電力素子 1 0

1、裏面封止材樹脂 104、裏面部材 105 といった各構成要素を重ねて太陽電池モジュール積層体 100 とする。この際、各構成要素間の間隙の空気の排気を助けるという理由から、また、加熱工程で EVA が溶融してモジュール端から流れ出てしまうのを防ぐためという理由からガラス繊維不織布 107 を用いてもよい。具体的にはこのガラス繊維不織布を表面封止材樹脂 102 とかさねて加熱することで、EVA 中に含浸させ、EVA の補強材として用いることができる。この場合、特にフィルム状の裏面部材を用いてもガラス繊維不織布 107 を EVA の補強材として利用できるのも表面の傷が素子にまで及び難くするという付随的効果も合わせ持つ。

【0045】

次に、上述の積層体 100 を張りあわせる工程を図 3 を用いて説明する。

【0046】

図 3 は一重真空室方式のラミネート装置と、そこに載置された積層体とを模式的にあらわす図である。前記積層体 306 をプレート 301 上に置きシリコンラバーシート 302 を重ねる。この後以下の工程によって積層体を張り合わせる。

(1) プレートの排気口 304 から排気してシリコンラバーシートで積層体を全面均一に圧着する。このとき、前述した各構成要素間の間隙から空気がのぞかれる。また 305 は O-リングである。

(2) EVA が溶融する温度までプレート 301 をヒーター 303 で加熱。

(3) シリコンラバーシート上に設けられた電極 307 とプレート 301 間に電界をかける。このとき、表面封止材樹脂内で、極性を有する添加物が電気泳動し、濃度勾配がつく。

(4) プレートを EVA が架橋反応を起こす温度まで加熱し、架橋が終了するまでその温度を保持する。

(5) 冷却後、積層体 306 を取り出す。

上記工程中、積層体が存在する空間の真空度は 700 Pa 以下が各構成要素間の空気の脱気が早く行えるのみならず、高いゲル化率を達成できるので望ましい。

【0047】

以上本発明を太陽電池モジュールを例にあげて説明したが、本発明は、光起電力素子として用いないトランジスタやダイオード、あるいはキャパシタ等を封止する場合にも好ましく、その場合不透明な封止材樹脂を用いてもよい。

【0048】

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。なお、図2aは本発明で作成できる光起電力素子の素子部分を示す概略断面図であり、bは受光面側上面図の1例である。

【0049】

(実施例1)

＜光起電力素子部分の作製＞

図2に示す構成のアモルファスシリコン (a-Si) 太陽電池 (光起電力素子部分) 部分を以下のようにして製作した。すなわち、洗浄したステンレス基板201上に、スパッタ法で裏面反射層202としてAl層 (膜厚5000Å) とZnO層 (膜厚5000Å) を順次形成した。次いで、プラズマCVD法により、 SiH_4 と PH_3 と H_2 の混合ガスからn型a-Si層を、 SiH_4 と H_2 の混合ガスからi型a-Si層を、 SiH_4 と BF_3 と H_2 の混合ガスからp型微結晶 $\mu\text{c-Si}$ 層を形成し、n層膜厚150Å/i層膜厚4000Å/p層膜厚100Å/n層膜厚100Å/i層膜厚800Å/p層膜厚100Åの層構成のタンデム型a-Si光電変換半導体層203を形成した。次に、透明導電層204として、 In_2O_3 薄膜 (膜厚700Å) を、 O_2 雰囲気下でInを抵抗加熱法で蒸着することによって形成した。この後、光起電力素子の欠陥除去処理を行った。すなわち、電導度が50乃至70mSとなるように調整した塩化アルミニウムの水溶液中に、光起電力素子と、素子の透明導電層と対向するように電極板を浸漬し、素子をアースとして電極板に3.5ボルトの正電位を2秒間印加することによりシャントしている部分の透明導電層を選択的に分解した。この処理により、光起電力素子のシャント抵抗は処理前 $1\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 乃至 $10\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であったのに対し、処理後 $50\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 乃至 $200\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ に改善された。

【0050】

最後に、集電用のグリッド電極205を設ける。スクリーン印刷により形成された幅200ミクロンの銅ペーストのライン上に沿って直径100ミクロンの銅線を布線し、その上にクリーム半田をのせた後、半田を溶融させることにより銅線を銅ペースト上に固定し集電電極とした。マイナス側端子として銅タブをステンレス基板にステンレス半田208を用いて取り付け、プラス側端子としては錫箔のテープを導電性ペースト207にて集電電極に取り付け出力端子206とし、光起電力素子を得た。

【0051】

＜モジュール化＞

裏面部材(0.4mm厚のポリエステル塗装のガルバリウム鋼板)上に裏面封止材樹脂(230 μ m厚EVA/100 μ m厚PET/230 μ m厚EVAの一体積層フィルム)、光起電力素子(アモルファスシリコン半導体)、表面封止材樹脂(460 μ m厚EVA)、表面保護強化材(ガラス繊維不織布、秤量40g/m²:10 μ m径13mm長のガラス繊維をアクリルバインダーで不織布にしたもの)、表面部材(50 μ m厚エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(以下ETFE))をこの順に積層した。ここで用いたEVAはEVA樹脂(酢酸ビニル含有量33%)100重量部に対して架橋剤として2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン1.5重量部、シランカップリング剤として γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン0.5重量部、紫外線吸収剤として2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン0.15重量部、光安定化剤としてビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート0.1重量部、酸化防止剤としてトリス(モノ-ノニルフェニル)フォスファイト0.2重量部を配合したものである。またETFEはEVAとの接着と高めるため、接着面側をプラズマ放電処理した。

【0052】

この積層体を前述の一重真空室方式のラミネート装置(図3)のプレート上にETFEフィルム側を上にして置き、シリコンラバーシート302、板状の電極307を重ねた。ついで、プレートの排気口から真空ポンプを用いて排気し、

ラバーをプレートに吸着させた。真空度700Paで5分間排気した後、プレートに埋め込んだヒーターで加熱を開始し、140℃に昇温してから15分間その温度を保持することにより、EVAの溶融と架橋反応を行った。加熱中、電極307とプレート301間には3kV/mmの電界を印加した。その後ヒーター及び、電界を切り、冷却ファンでプレートを40℃程度にまで冷却してから排気を止め、太陽電池モジュールを取り出した。

【0053】

上記方法にて作製した太陽電池モジュールについて後述する項目について評価を行った。

【0054】

(実施例2)

表面封止材樹脂であるEVAシート(厚さ460 μ m)を製造する段階で、3kV/mmの電界を印加し、ラミネート中は電極307とプレート301間に電界を印加しなかった以外は、実施例1と同様な処方でラミネートし、評価を行った。

【0055】

(実施例3)

シランカップリング剤をEVA100重量部に対して1.0重量部にして紫外線吸収剤を抜いたEVA樹脂シート(厚さ230 μ m)を光電変換素子部分に重ね、そのEVA樹脂シートに紫外線吸収剤をEVA100重量部に対して0.3重量部にしてシランカップリング剤を抜いたEVA樹脂シート(厚さ230 μ m)を重ね、この2つの樹脂をはりあわせることで1つの表面封止材樹脂とし、ラミネート中は電極307とプレート301間に電界を印加しなかった以外は、実施例1と同様な処方でラミネートし、評価を行った。

【0056】

(実施例4)

ラミネート中、電極307とプレート301間に電界を印加しなかった以外は、実施例1と同様な処方でラミネートし、評価を行った。

【0057】

(実施例5)

表面部材にE T F Eの代わりにプラズマ放電処理されたポリフッ化ビニルフィルム(厚さ: 50 μ m、以下P V F)を用いた以外は、実施例1と同様な処方でラミネートし、評価を行った。

【0058】

(実施例6)

表面部材にE T F Eの代わりにプラズマ放電処理していないP V Fを用いた以外は、実施例1と同様な処方でラミネートし、評価を行った。

【0059】

(比較例1)

P V Fをプラズマ放電処理せず、ラミネート中、電極307とプレート301間に電界を印加しなかった以外、実施例6と同様な処方でラミネートし、評価を行った。

【0060】

<評価結果>

以上で述べた実施例及び比較例で作製した太陽電池モジュールについて、下記の項目の評価を行った。

【0061】

(1) 初期外観

ラミネート直後に太陽電池モジュールの外観を評価した。

◎: 外観上全く問題のなかったもの。

○: わずかな気泡が残っているが、実用上問題のないもの。

【0062】

(2) 接着性

封止材樹脂(E V A)と裏面部材との初期接着力を評価した。

◎: 接着力が8 k g f / 25 mm以上のもの。

○: 接着力が4 k g f / 25 mm以上8 k g f / 25 mm未満のもの。

×: 接着力が4 k g f / 25 mm未満のもの。

【0063】

(3) 耐候性

サンシャインウエザーメーターに太陽電池モジュールを投入し、光照射及び降雨サイクルにより5000時間施す加速耐候性試験を行い、太陽電池モジュールの外観上の変化を評価した。

◎：外観上全く変化のなかったもの。

○：外観上に多少の変化はあるが、実用上問題がないもの。

×：剥離、着色が見られるもの。

【0064】

結果を表1に示す。

【0065】

【表1】

表 1

	表面部材処理	電 界	初期外観	接着性	耐候性
実施例1	プラズマ 処理あり	ラミネート 時に印加	◎	◎	◎
実施例2	プラズマ 処理あり	EVAシート 製造時に印加	◎	◎	◎
実施例3	プラズマ 処理あり	なし	◎	◎	◎
実施例4	プラズマ 処理あり	なし	◎	○	○
実施例5	プラズマ 処理あり	ラミネート 時に印加	◎	◎	◎
実施例6	プラズマ 処理なし	ラミネート 時に印加	◎	○	◎
比較例1	プラズマ 処理なし	なし	○	×	×

【0066】

表1から明らかのように、比較例のように封止材樹脂の断面厚さ方向に添加物の濃度勾配のないものは、シランカップリング剤及び紫外線吸収剤の量が所望の機能を発揮するための量よりも少ないため、接着力が小さく、耐候性においても劣り、光照射でEVAが黄変した。また初期外観においても実用上問題のないレベルではあるが、モジュール表面にわずかな気泡が残っていた。

【0067】

それに対して、実施例 1、5、6 のようにラミネート中に封止材樹脂に電界がかけられているものは、微量のシランカップリング剤及び紫外線吸収剤でも何ら問題がなかった。

【0068】

また実施例 2 より、EVA 樹脂シートの製造時に電界を印加しても同様の効果があることが分かった。このことから電界をかけることでこれらの添加物が選択的に電気泳動し、効果的に働いていることが伺える。

【0069】

また実施例 3 のように、電界をかけなくても、添加物の含有量の違う封止材樹脂を重ねあわせることによって、同様の効果を得ることができた。

【0070】

また実施例 4 のように、ETFE にプラズマ放電処理をただけでも、封止材樹脂に電界をかけることができ、強制的に電界をかけたものに比べて効果は小さいが実用上問題のないレベルであった。

【0071】

【発明の効果】

本発明によれば、封止材樹脂を製造する工程もしくは封止材樹脂で半導体を封止する工程において、封止材樹脂中に溶解する添加物に濃度勾配をもたせることで、添加物使用量を減らしつつ、接着性、あるいは、耐候性の高い半導体装置を得ることができる。具体的には封止材樹脂が添加物の含有量の違う少なくとも 2 種類の有機高分子樹脂を重ねあわせることによって、もしくは封止材樹脂に電界をかけ、封止材樹脂中の極性を有する添加物が電気泳動することによって、封止材樹脂の断面厚さ方向に添加物の濃度勾配をつけた機能性の高い半導体用封止材樹脂およびそれを有した半導体素子を提供できる。

【0072】

太陽電池モジュールの場合、封止材樹脂中の添加物の機能により、封止材樹脂の光入射側表面近傍あるいは光起電力素子表面近傍の添加物の濃度を選択的に変化させることができ、より効果的に作用させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の太陽電池モジュールの概略断面図である。

【図 2】

a は光起電力素子を示す概略断面図、 b は受光面側上面図の一例である。

【図 3】

本発明の半導体素子を作製するための一重真空室方式のラミネート装置の概略断面図の一例である。

【符号の説明】

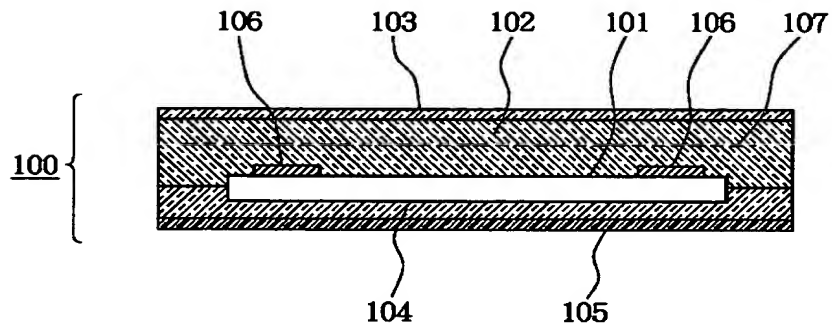
- 1 0 1 光起電力素子
- 1 0 2 表面封止材樹脂
- 1 0 3 表面部材
- 1 0 4 裏面封止材樹脂
- 1 0 5 裏面部材
- 1 0 6、2 0 5 集電電極
- 1 0 7 ガラス繊維不織布
- 2 0 1 導電性基板
- 2 0 2 裏面反射層
- 2 0 3 半導体光活性層
- 2 0 4 透明導電層
- 2 0 6 端子
- 2 0 7 導電性ペースト
- 2 0 8 半田
- 3 0 1 プレート
- 3 0 2 シリコンラバー
- 3 0 3 ヒーター
- 3 0 4 排気口
- 3 0 5 オーリング
- 3 0 6 太陽電池モジュール積層体

特平 1 1 - 0 4 2 9 1 2

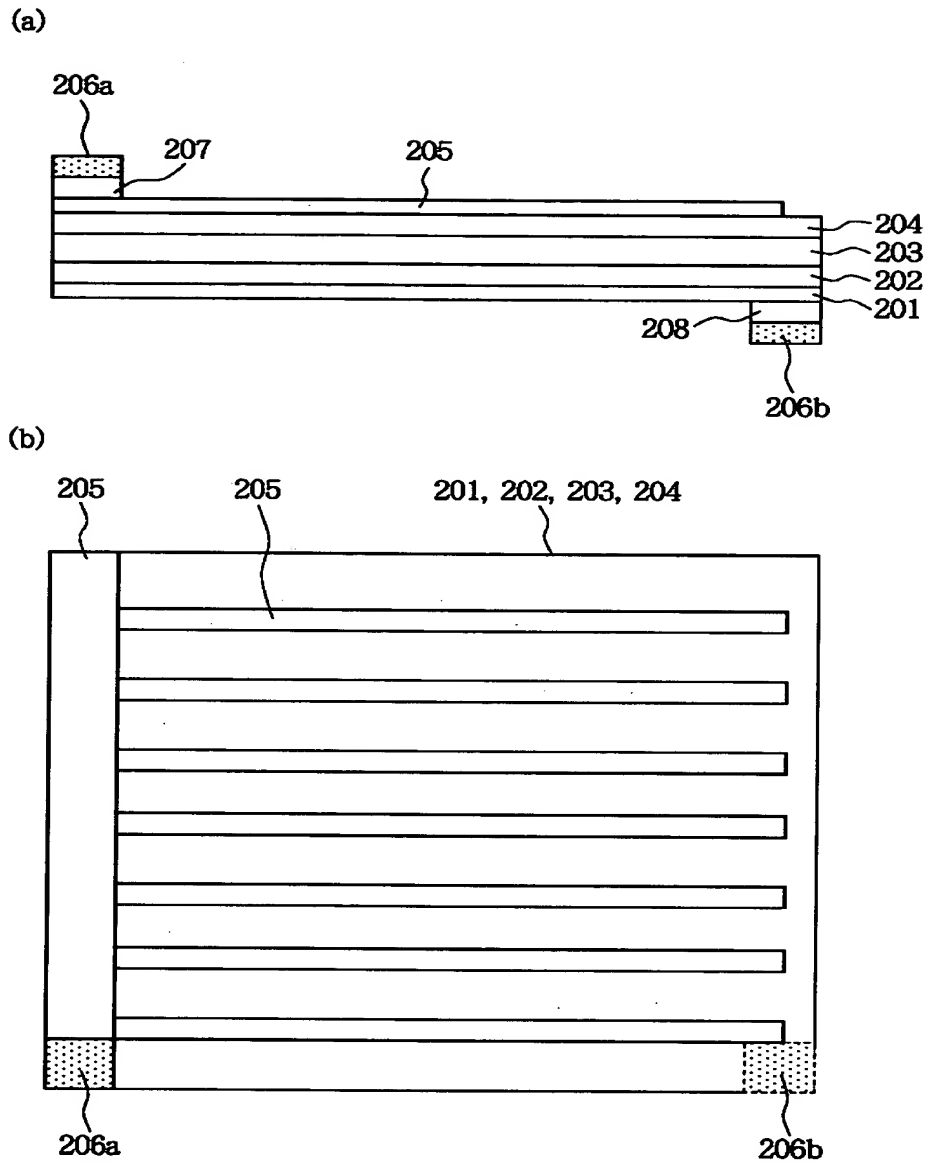
3 0 7 電極

【書類名】 図面

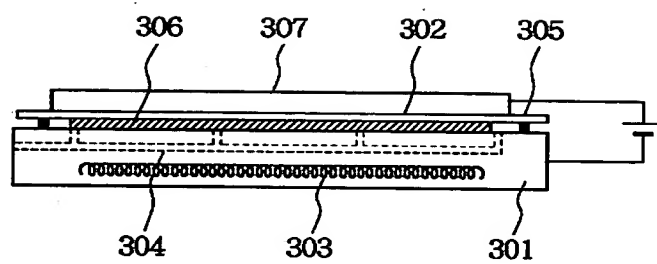
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比較的少ない添加剤量でも有効に機能する半導体用封止材樹脂を提供する。

【解決手段】 封止材樹脂の断面厚さ方向に添加物の濃度勾配を有することを特徴とする半導体用封止材樹脂とする。具体的には、封止材樹脂が添加物の含有量の違う少なくとも2種類の有機高分子樹脂を重ねあわせることによって、もしくは封止材樹脂に電界をかけ、封止材樹脂中の極性を有する添加物が電気泳動することによって、封止材樹脂の断面厚さ方向に添加物の濃度勾配をつける。

【選択図】 図 3

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第042912号
受付番号	59900152070
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 2月26日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】	キヤノン株式会社

【代理人】

	申請人
【識別番号】	100069877
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3-30-2 キヤノン株式 会社内
【氏名又は名称】	丸島 儀一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名 キヤノン株式会社